

PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYOLEFIN FOAM

Patent number: JP58142917
Publication date: 1983-08-25
Inventor: SUGAWARA TAKAO; YAMAGUCHI YUTAKA;
NAKAJIMA ATSUO; FUNAKI TAKESHI
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **International:** C08J9/02; C08J9/00; (IPC1-7): C08J9/02
- **European:**
Application number: JP19820025627 19820218
Priority number(s): JP19820025627 19820218

Report a data error here

Abstract of JP58142917

PURPOSE:A propylene-ethylene block copolymer which is composed of propylene- ethylene random copolymer and ethylene and contains ethylene in a specific proportion is used to give foamed product with high heat resistance and less distortion under a load at elevated temperature. **CONSTITUTION:**A propylene-ethylene block copolymer that is composed of a propylene-ethylene random copolymer containing 0.5-5wt% of ethylene as the sea parts and of ethylene as the island parts and contains 1-20wt% of ethylene totally is used, when necessary, other resins, an antioxidant, an inorganic fillers and other additives are added, to effect crosslinking with a peroxide, then a foaming agent such as azodicarbonamide is added to produce the objective crosslinked polyolefin foam.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-142917

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 9/02

識別記号
C F F

庁内整理番号
7438-4 F

④ 公開 昭和58年(1983)8月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 架橋ポリオレフィンフォームの製造方法

⑮ 特 願 昭57-25627

⑯ 出 願 昭57(1982)2月18日

⑰ 発 明 者 菅原隆男
下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑱ 発 明 者 山口豊
下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑲ 発 明 者 中島敦夫

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

⑳ 発 明 者 船木威志

下館市大字小川1500番地日立化
成工業株式会社下館研究所内

㉑ 出 願 人 日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

㉒ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

架橋ポリオレフィンフォームの製造方法

2. 特許請求の範囲

架橋ポリプロピレンフォームを製造するに際してポリプロピレン樹脂として母構造（連続相）がエチレン成分0.5～5重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体であり、島構造（非連続相）がエチレン成分よりなり、全体のエチレン含有量が1～20重量%であるプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いることを特徴とする架橋ポリプロピレンフォームの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は架橋ポリプロピレンフォームの製造方法に関し、さらに詳しくは耐熱性に優れ、高価荷重下の変形量が少ないフォームを工業的に製造する方法を提供せんとするものである。一般に架橋ポリプロピレンフォームはその柔軟性、耐熱性、耐水性などが優れていることから2次

加工等を通し広く利用されており、最近では自動車内装部品にも利用されるようになってきた。この自動車内装部品用途に要求される特性は一般と高いものであり特に耐熱性と高価荷重下の変形量が少ないことが要求される。これは直射日光に直接さらされる部分は100～130℃にもなりしかもこの上に荷が置かれることがあるためであり、これらに起因にする外観、機能低下を阻止するためである。ところが市販の架橋ポリプロピレンフォームはこれらの特性がまだ十分とはいえず特に高価荷重下の変形が大きくこれを少なくするためわざわざ結晶性率の低い製品を用いざるを得ないという問題があった。

本発明者らはかかる点に鑑み鋭意研究を行なった結果、架橋ポリプロピレンフォームを製造する場合にポリプロピレン樹脂として母構造（連続相）がエチレン成分0.5～5重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体であり島構造（非連続相）がエチレン成分よりなり全体のエチレン含有量が1～20重量%である

BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-142917(2)

プロピレン-エチレンブロック共重合体を用いることにより上記問題点を解決できることを見出したものである。

架橋ポリプロピレンフォームを製造する場合に(I)発泡剤の混合工程と(II)発泡時の粘弾性挙動を発泡に連するようにするための架橋工程が必須条件である。代表的な架橋方法として工業的に有用なものに過酸化架橋法、シラン架橋法、電離性放射線による架橋法がある。これらの方法はいずれの場合でも発泡剤を混合し発泡原反を作る工程を経なければならない。発泡剤の混合はポリプロピレンの融点以上で行なわなければならないがポリプロピレン樹脂は融点が高く、また発泡剤はその分解温度以下においても若干の分解(初期分解)をひき起こすものである。

この発泡剤の初期分解は混合温度が高い程また混合時間が長い程大きくなる。初期分解により発生したガスは発泡原反中に均一に分散していれば良いが実際は特別な工夫をほどこさない

と発泡原反の中央部(厚み方向の中央)に集まる傾向がある。そのためこれを発泡させその断面を観察すると中央部の気泡径が大きくその周辺部が気泡径が小さい不均一な気泡構造となっており成品価値を低下させ、これは物性においても不利となってくる。この発泡剤の初期分解を抑えるためには発泡原反は出来るだけ低い温度で押出さなければならない。それにはポリプロピレン樹脂の融点の低いものが望まれる。一方市販のポリプロピレン樹脂はホモポリマー、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体の3種類に大別される。ランダム共重合体はチーグラナッタ酸を基本とした触媒系にプロピレンモノマー、エチレンモノマーを同時に存在させ混合したものである。またブロック共重合体はある相混合した系に他のモノマー系を加えてさらに重合させたものであり、一般にはプロピレンモノマーを混合させその後エチレンモノマーあるいはプロピレン、エチレンモノマーを加え

合させたものである。得られた重合物は二相構造を示し海相造(連続相)がプロピレンで島相造(非連続相)がエチレンあるいはエチレンプロピレンラバー(EPR)であるいわゆる海島構造をなしその融点は海相造のプロピレン成分の寄与が大きいのでホモポリマーの融点とほぼ同じである。ランダム共重合体の場合、融点はエチレン含有量により大きく変化しその傾向はPlastics Age (sept), 1965.52頁に示されているようにエチレン含有量が増加するにつれて低下する。架橋ポリプロピレンフォームを製造する場合大きな問題点はポリプロピレンの融点が高いたけに発泡剤の初期分解を抑えて発泡原反を作るかにあった。市販樹脂の融点に注目すれば発泡剤の初期分解を抑えて発泡原反を押出すためには融点の低いランダム共重合体を使用すれば良い事が容易に想像されるところである。これらの樹脂をDSC(示差走査熱量計)により測定すると図面のグラフに示すような融熱カーブを示す。プロピレン-エチレンランダム

共重合体(I)は90℃付近より徐々に融熱を示し始め巾の広いなだらかな融熱曲線を示す。一方プロピレン-エチレンブロック共重合体(II)は140℃付近より融熱し始め163~164℃に融熱ピークを示しその後急激に低下する。樹脂の融点は融熱ピーク温度で表わされるが樹脂の押出成形の観点からは融点は単に目安にすぎず結晶が完全に消失する温度が重要なポイントとなる。ランダム共重合体の場合、融点は低いが結晶が完全に消失する温度はかなり高くなっているため押出温度はその温度以上にしなければならない。またこの樹脂は比較的低い温度領域より融熱があり120~130℃付近では結晶の大半が溶融している状態であり、このものより得られたフォームは加熱時の寸法収縮が大きくなるに高負荷直下の変形量が多い。また一方プロピレン-エチレンブロック共重合体の場合はその海相造(連続相)がホモポリプロピレンであるため融点が163~164℃であり完全に結晶が消失するのは170℃付近である。

この結晶が完全に消失する温度で押出機等により表面状態を平滑な状態でシート状に押出すことは非常に困難であり実験はこれよりも高い温度を必要とする。しかしながらその温度では発泡剤の初期分解を抑えることは非常に難しく、そのためブロック共重合体を用いて長期間連続シートを押出すことは困難となる。ただしブロック共重合体を用いて架橋フォームを作った場合、結晶が溶解し始める点が140℃付近からであるため耐熱性に優れたフォームとなることは明瞭であり実験室規模で作ったフォームもその通りであった。以上のようにプロピレン-エチレン共重合体の場合、ランダム共重合体は発泡剤の押出性はその融点が比較的低いことから良好であるが耐熱性、高価荷重下の変形が悪く、ブロック共重合体はその反対に耐熱性、高価荷重下の変形は良好であるが発泡剤の押出性が悪かった。これらの欠点を補ないお互いの長所となる特性を発揮するものとして本発明者らの提案する樹脂がある。すなわち架橋ポリブ

ロピレンフォームを製造するにあたりポリプロピレン樹脂として海相造（連続相）がエチレン成分0.5～5重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体であり島相造（非連続相）がエチレン成分よりなる。全体のエチレン含有量が1～20重量%であるプロピレン-エチレンブロック共重合体を用いる方法である。この樹脂の海相造（連続相）はプロピレン-エチレンランダム共重合体であるためエチレン含有量により融点は変化する。そして島相造（非連続相）がエチレン成分であるためブロック共重合体の性質を示しDSCで測定すると図面の(II)に示すように融点から完全に結晶が溶解するまでの温度巾がせまくなっている。また目的とする100～130℃において耐熱性、高価荷重下の変形に大きな影響を及ぼす結晶の溶解割合が少なくなっている。このようにこの樹脂を使用することによりランダム共重合体の成形性の良さとブロック共重合体の耐熱性、高価荷重下の変形の少ないものを併せもった性質を表現でき

るようになる。これは単なるプロピレン-エチレンランダム共重合体とプロピレン-エチレンブロック共重合体のブレンドで得られる性質ではない。すなわちブレンドしてもお互いの性質が独立に現われ、その結果、耐熱性、高価荷重下の変形、成形性がそれぞれの欠点を併せもち一歩と感化したものになるからである。

本発明をさらに詳しく説明すると海相造（連続相）のプロピレン-エチレンランダム共重合体のエチレン成分は0.5重量%以下であるとプロピレン-エチレンブロック共重合体の性質を有し耐熱性、高価荷重下の変形は良くなるが成形性は悪くなる。また5重量%以上であると融点が低く成形性は良くなるが耐熱性、高価荷重下の変形が悪くなる。全体のエチレン含有量は1重量%以下では発泡剤の成形性は悪く20重量%以上では耐熱性、高価荷重下の変形が悪くなる。好ましくは2～15重量%が良い。本発明で使用する樹脂は次の方法により分析することができる。試料を200℃でプレスし2

50～300μの厚さのフィルムを作りこれをIRで測定し720 cm^{-1} 、730 cm^{-1} にそれぞれエチレン連鎖に起因する吸収を確認する。720 cm^{-1} の吸収は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ の ν が5以上であり、 ν が3以下の場合は730 cm^{-1} に現われこれはエチレンのランダム性の尺度となる。これら両方の吸収が確認されるとエチレンが存在する証明となる。次にDSCにより昇温速度5℃/minで測定し、吸熱ピークが163～170℃にあるとそれはプロピレンホモポリマーかブロック共重合体である。融点（吸熱ピーク）が135～160℃でありその吸熱カーブが巾広くなっているものはランダム共重合体である。本発明に使用する樹脂は融点（吸熱ピーク）が135～160℃に現われDSC吸熱カーブがはっきりとしたピークを示しそのピーク（融点）と結晶が完全に消失するまでの温度巾が10℃以内のものである。さらにIRよりベースライン法で求めた720 cm^{-1} と730 cm^{-1} の吸光度比 $R=A_{720}/A_{730}$ が0.2以上のもの

のである。吸光度は $A = -\log I/I_0$ で表わされ $A 720$ の場合は $A 720 = -\log I 720/I_0 720$ となる。

本発明に使用する樹脂の $M I$ は特に限定するものではないが架橋反応をほどこした発泡反応を発泡する場合に $0.5 \sim 2.0$ 好ましくは $1 \sim 1.0$ の範囲内である。またこの樹脂に流動性の改良等を目的に樹脂をブレンドしても良く、酸化防止剤、無機充填剤、紫外線吸収剤その他の加工助剤など各種添加剤を含有させることも可能である。本発明の架橋手段としては、例えばビニル系のジビニルベンゼン、アリル系のトリアリルシアヌレート、アクリレート系のジエチレングリコールジアクリレートメタアクリレート系のポリエチレングリコールジメタクリレート、キノンジオキシム系の P, P' ジベンゾイルキノンジオキシムの如き多官能性化合物、場合によってはステレン、ビニルトルエン等の一官能性化合物と共に加えた発泡反応に電離性放射線を照射する方法。また 2.5 ジメチル- 2.5 ジ

(α -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキシド、 2.5 ジメチル- 2.5 ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサノ- $6,6,9,9$ -テトラメチル-3-メチル-3- α -ブチル- $1,2,4,5$ -テトラオキシシクロノナン、 $6,6,9,9$ -テトラメチル-3-メチル-3-エチルアセテート- $1,2,4,5$ -テトラオキシシクロノナンなどの高温分解型有機過酸化物とジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、 P, P' ジベンゾイルキノンジオキシム等の如き多官能性化合物を加えた発泡反応を作り架橋と同時に発泡を行う過酸化物架橋法。一般式 $R R' S i Y$ 、(式中 R は一価のオレフィン性不飽和炭化水素基、 Y はハイドロカーボンオキシ基の如き加水分解し得る有機基、 R' は脂肪性不飽和を含まない一価の炭化水素基、基 Y あるいは水素である)で表わされるシラン化合物、及び 140°C 以上の温度でポリオレフィン系樹脂に

遊離ラジカル部位を発生される有機過酸化物とをシラングラフト反応させて得たシラングラフト化ポリプロピレンにあらかじめ或は後から添加したシラノール化樹脂により水分の存在下に架橋を行なわせるシラン架橋法でもよい。シラン化合物としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニル(β -メトキシエトキシ)シランなどがある。有機過酸化物としてはジクミルパーオキサイド、 α -ブチルベルオキシパーベンゾエート、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 2.5 -ジメチル- 2.5 ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、 2.5 -ジメチル- 2.5 -ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、 α -ブチルベルオキシ-2-エチルヘキサノエート等がある。シラノール化樹脂としてジブチルジシラクレート、ジブチルジシラセテート、ジブチルジシラクトエートなどが用いられる。

架橋法は架橋方法、分子重、樹脂組成などに

より異なるが $135 \sim 137^\circ\text{C}$ のキシレンで 16 時間抽出後のゲル分率が $10 \sim 80$ 重量%の範囲内であればよい。更に好ましくは $20 \sim 70$ 重量%の範囲内である。 10 重量%以下では機械強度に乏しく高価荷重下の変形が大きくなる。また 80 重量%以上では樹脂の伸びが小さくなりクラックの入ったフォームとなるからである。本発明に用いる発泡剤としてはアゾジカルボンアミドが特に良く、その他ジニトロベンジメチレンテトラミン、 P -トルエンスルホンセミカルバジド等が使用できる。次に本発明の実施例について説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

樹脂造(連続相)がエチレン 1.5 重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体で島構造(非連続相)がエチレン成分よりなり樹脂全体として 5 重量%のエチレンを含むプロピレン-エチレンブロック共重合体 ($M I 4$) 100 重量部に過酸化物として α -ブチルベルオキシ

BEST AVAILABLE COPY

特開昭58-142917(5)

ー2-エチルヘキサノエートを0.2重量部、シラン化合物としてビニル(βメトキシエトキシ)シラン2重量部を加えよく攪拌後、スクリーン径80μmの2軸押出機を用いて260℃で押出しシラングラフトさせた。これをペレタイズしこの90重量部に発泡剤アゾジカルボンアミド150重量部、酸化防止剤ペンタエリスリチルテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル))プロピオネート3重量部、シランール化触媒ジブチルジシラウレート0.5重量部を低密度ポリエチレン(MI5)100重量部にあらかじめロール混練しペレット化したもの25.5重量部を加え、150mmφTダイ押出機により170℃で3mm厚みのシートを押出した。これを80℃の温水中に2日間浸漬し架橋させた。次にこれを230℃のオーブン中で発泡させゲル分率44%、密度0.034の気泡が均一な厚さ約10mmのフォームを得た。ここで得られたフォームをそれぞれ110、120、130℃の熱風循環式乾燥機に4日間放

置し寸法収縮率を測定し耐熱性の尺ばとした。また高温度荷重下の変形量は120℃の雰囲気中にてフォームを置きその上に30mmφ120gの荷重を1日かけその後荷重を取り去り同温度に1日放置後の荷重面の厚み変化を測定しその測定結果を表1に示した。

比較例1

エチレン含有量6.5重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体(MI5、融点133℃)を用い実施例1と同じ条件で操作しゲル分率64%、密度0.032の気泡が均一なフォームを得た。このフォームを用い実施例1に記した測定方法により得られた結果を表1に示した。

比較例2

エチレン含有量2重量%のプロピレン-エチレンランダム共重合体(MI1.3、融点153℃)を用い実施例1と同じ条件で操作しゲル分率51%、密度0.033の気泡が均一なフォームを得た。このフォームを用い実施例1に記した測定方法により得られた結果を表1に示した。

比較例3

エチレン含有量6%のプロピレン-エチレンブロック共重合体(MI5、融点163℃)を用いTダイでの押出温度が180℃以外は実施例1と同じ条件で操作しゲル分率38%、密度0.035の気泡径が不均一で多量のガイドを含んだフォームを得た。このフォームを用い実施例1に記した測定方法により得られた結果を表1に示した。

表 1

	寸法収縮率(%)			120℃30mmφ 120g 厚み変化率(%)	フォームの 気泡状態	発泡反応 の状況
	110℃	120℃	130℃			
実施例1	0.6	0.9	1.4	2.9	均一なフォーム	良好
比較例1	2.4	2.8	3.6	7.0	"	"
" 2	1.2	2.0	2.8	2.9	"	"
" 3	0.8	1.0	1.3	2.0	気泡径不均一 ガイド含む	中央部に気泡を含む

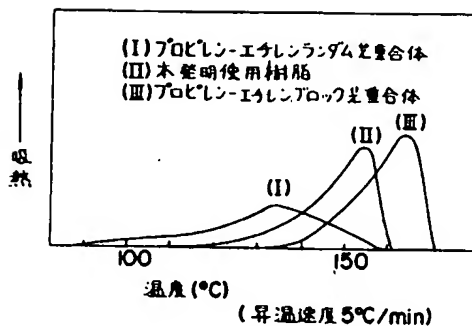
表1で明らかなように実施例1で得られたフォームは耐熱性の尺ばとなる寸法収縮率、高温度荷重下の変形量(厚み変化率)が少なく、プロピレン-エチレンランダム共重合体で得られるフォームより一段と耐熱性が優れ高温度荷重下の変形量が少ないフォームが得られる。一方プロピレン-エチレンブロック共重合体は耐熱性、高温度荷重下の変形量は本発明使用樹脂により得たフォームとはほぼ同等であるが発泡反応の押出性が悪いため気泡が均一である良好なフォームを作ることができなかった。このように本発明者らの提案した樹脂をフォームにすることによりプロピレン-エチレンランダム共重合体では得られなかった耐熱性と高温度荷重下の変形を著しく改良し又プロピレン-エチレンブロック共重合体の欠点であった発泡反応の押出性を著しく改良することができ、両者の長所を兼ね備えたフォームを工業的に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

図面は示量熱分析の結果を示すグラフであっ

て、(Ⅱ)は本発明使用樹脂(均構造(連続相)がエチレン含量1.5重量%を含むプロピレン-エチレンランダム共重合体で均構造(非連続相)がエチレン成分よりなり、樹脂全体として5重量%のエチレンを含むプロピレン-エチレンブロック共重合体)、(Ⅲ)はプロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン含量4.5重量%)、(Ⅳ)はプロピレン-エチレンブロック共重合体(エチレン含量6重量%)の場合を示す。

代理人弁護士 若林邦彦



手続補正書(自発)

昭和57年7月28日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第25627号

2. 発明の名称

架橋ポリオレフィンフォームの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 (45) 日立化成工業株式会社

4. 代理人

〒160
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話東京346-3111(大代表)
氏 名 (7155) 弁護士 若林 邦彦

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

1. 明細書第9頁第8行目以下の文章を挿入する。
「本発明に用いられる樹脂としては例えば特公昭
36-15284号、39-1836号、39-15535号、40-1930号
並びに40-80820号 等に記載された方法を用いて製造で
きるものである。」

以 上



BEST AVAILABLE COPY